

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

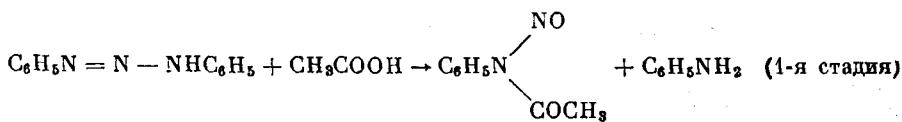
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИАЗОАМИНОБЕНЗОЛА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. В. Алферова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев

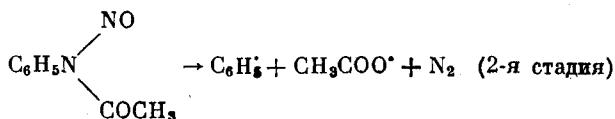
В предыдущей работе [1] нами было показано, что разложение жирно-ароматических триазенов под влиянием воды и кислот протекает по ионному механизму и реакция не может быть использована при низких температурах для инициирования полимеризации.

Настоящее сообщение посвящено изучению распада чисто ароматических диазоаминосоединений [диазоаминобензола (ДАБ)] под влиянием органических кислот в углеводородных безводных средах и возможности использования этой реакции для инициирования полимеризации.

Ранее в ряде работ [2] было показано, что некоторые восстановители (сульфиты, закисные соли железа) и ряд других веществ «кислого» характера (гидрохинон, оксикарбонильные соединения) сильно ускоряют распад ДАБ и процесс полимеризации в эмульсиях. В работе Виноградова [3] изучено влияние органических кислот на скорость полимеризации стирола, инициированной ДАБ. Автором высказано предположение, что ускорение полимеризации связано с распадом ДАБ с образованием анилина и нитрозоацетанилида:

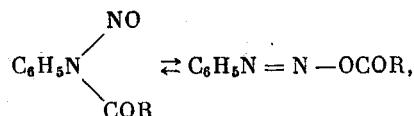


Последний, как неустойчивое соединение, распадается с образованием свободных радикалов, возбуждающих полимеризацию.



Наличие 1-й стадии было подтверждено тем, что из нитрозоацетанилида и анилина в бензole или стироле были получены ДАБ и уксусная кислота в эквимолекулярных соотношениях. Механизм 2-й стадии процесса автор экспериментально не обосновывает, ограничиваясь ссылкой на работы Гея и Уотерса. Следует отметить, что имеющиеся в настоящий момент литературные данные указывают на более сложный характер реакции.

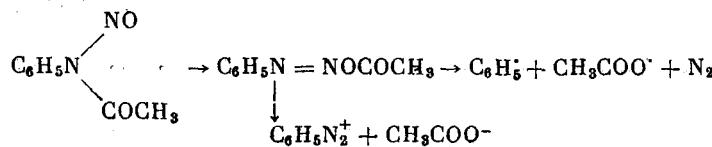
Вопрос о механизме распада диазоацетатов и диазобензоатов достаточно широко освещается в литературе. Диазоэфиры образуются в результате внутримолекулярной перегруппировки ациларилнитрозоаминов [4, 5].



где R = C₆H₅; CH₃; C₃H₇.

Грив и Гей [6], изучая распад нитрозоаминов в углеводородных растворителях, пришли к выводу, что реакцией, определяющей скорость процесса, является мономолекулярное выделение азота из бензолдиазоацетата с образованием фенильного и ацетатного радикалов.

Позднее ряд авторов [7, 8], подробно исследовав данную реакцию, показал, что в зависимости от растворителя и pH среды диазоацетаты могут распадаться по ионному или радикальному механизму:

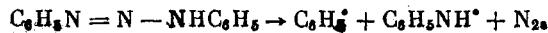


Детальное изучение кинетики распада диазоацетатов и диазобензатов, проведенное Хейзгеном с сотрудниками [4], привело их к заключению, что стадией, определяющей скорость процесса, является внутримолекулярная перегруппировка N-нитрозоацетанилида и N-нитрозобензатанилида в соответствующий диазоэфир. Этот вывод был подтвержден и другими исследователями.

Хейзген обратил внимание на отсутствие двуокиси углерода в продуктах разложения, хотя хорошо известна тенденция бензоатных и ацетатных радикалов к декарбоксилированию. Подвергая сомнению схему реакции, предложенную Гривом и Уотерсом, и считая существование фенильного радикала бесспорным фактом [20], Хейзген, однако, не предлагает какой-либо новой схемы распада диазоэфира. В частности, не высказано соображений о возможном пути образования уксусной кислоты при распаде нитрозоацетанилида.

Обсуждение экспериментальных результатов

Термический распад ДАБ в углеводородных растворителях протекает при 140–150° с образованием фенильного и анильного радикалов [9]



Присутствие органических кислот значительно снижает температуру разложения ДАБ и коренным образом изменяет направление реакции.

Ускоряющее влияние бензойной кислоты (БК) на кинетику распада ДАБ и на скорость полимеризации стирола, инициированной ДАБ, иллюстрируется соответственно на рис. 1 и 2. Характерно, что в среде ненасыщенных соединений (кривая 5) наблюдается ускорение разложения ДАБ, что может быть обусловлено развитием цепного процесса распада. Аналогичное явление ускоряющего влияния мономера было ранее известно для случаев термического распада жирноароматических триазенов [10].

Экспериментальные результаты, полученные при изучении состава продуктов взаимодействия ДАБ с бензойной кислотой при их эквимолекулярных соотношениях в различных углеводородных растворителях приведены в табл. 1.

Таким образом, распад ДАБ под влиянием БК сопровождается образованием азота, анилина и аминоазобензола. Присутствие последнего в конечных продуктах распада указывает на то, что наряду с основным процессом разложения ДАБ идет побочная реакция его изомеризации в аминоазобензол.

Следует отметить отсутствие вторичных ароматических аминов. Суммарное содержание свободного азота и азота, связанного в аминоазобензол, составляет 95%. Обращает на себя внимание то, что по завершении процесса бензойная кислота определяется в количестве 96—99% от взятой

Таблица 1
Состав продуктов разложения ДАБ под влиянием бензойной кислоты в углеводородных средах при 100°
(молярное отношение ДАБ:БК=1; молярная концентрация ДАБ 2 мол.% от растворителя)

| Реакционная среда | Содержание бензойной кислоты, % от первоначально введенной | Выход, % от теории | | | |
|--|--|--------------------|---------|--------------------|-----------------|
| | | азота | анилина | аминоазобензола | CO ₂ |
| Изопропилбензол | 99,0 | 90,4 | 90,8 | 5,0 | Нет |
| Бензол | 98,1 | 88,9 | 91,0 | 4,6 | То же |
| Октан | 94,4 | 90,0 | 89,0 | 5,5 | » » |
| α-Метилстирол | 98,5 | 91,2 | 92,1 | 4,0 | » » |
| Изопропилбензол (70%) и стирол (30%) | 99,1 | 89,0 | 92,5 | Не опре- деляли | » » |

для реакции. Количественный выход кислоты сохраняется и в присутствии таких акцепторов свободных радикалов, как стирол и α-метилстирол.

Как видно из табл. 1, ни в одном из опытов в газе не было обнаружено двуокиси углерода.

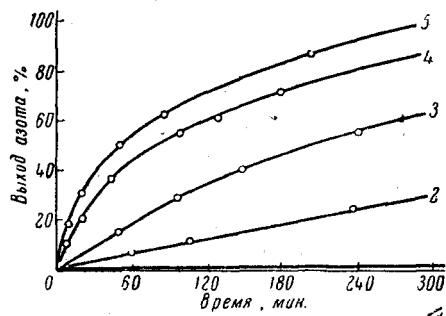


Рис. 1

Рис. 1. Распад ДАБ в изопропилбензоле при 100° в присутствии различных количеств бензойной кислоты (концентрация ДАБ 2 мол. % от растворителя)

1 — ДАБ (без кислоты); 2 — ДАБ : БК = 10 : 1; 3 — ДАБ : БК = 4 : 1; 4 — ДАБ : БК = 1 : 1;
5 — ДАБ : БК = 1 : 1 (в α-метилстироле)

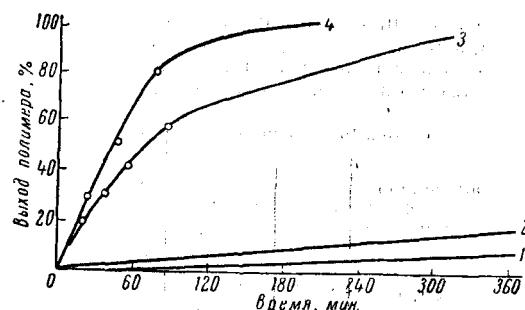


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика полимеризации стирола в изопропилбензоле при 95°

1 — термическая полимеризация; 2 — полимеризация в присутствии ДАБ; 3 — то же, ДАБ : БК = 1 : 1; 4 — то же, ДАБ : БК : Fe⁺² = 1 : 1 : 1

Отсутствие среди промежуточных продуктов распада бензоатных радикалов доказывается, во-первых, тем, что в присутствии акцепторов свободных радикалов выход бензойной кислоты остается неизменным, и, во-вторых, тем, что не выделяется двуокись углерода. По литературным данным, образование бензоатных радикалов в аналогичных температурных условиях всегда сопровождается выделением углекислого газа [11].

Каталитический характер влияния кислоты на разложение ДАБ иллюстрируется и тем, что этот процесс протекает до конца под влиянием небольших количеств кислоты (10 мол % от ДАБ).

В табл. 2 приведены данные о распаде ДАБ в изопропилбензоле при различных молярных соотношениях кислоты и ДАБ.

Наличие анилина в продуктах реакции не может быть связано с возникновением анильного радикала (который всегда образуется при термическом распаде ДАБ [9]). На это указывает почти количественный выход анилина как в присутствии, так и в отсутствие акцепторов свободных радикалов, а также отсутствие в продуктах реакции вторичного амина, который также образуется при термическом распаде ДАБ в результате рекомбинации анильного и фенильного радикалов.

Таблица 2

Состав продуктов распада ДАБ в изопропилбензоле при 100° при различных молярных соотношениях ДАБ : БК

| Молярное соотношение ДАБ : БК | Выход, % от теории | | | Найдено бензойной кислоты, % от первоначально введенной |
|-------------------------------|--------------------|---------|-----------------|---|
| | азота | анилина | CO ₂ | |
| 1 | 90,1 | 93,1 | Нет | 96,5 |
| 2 | 91,2 | 91,0 | » | 97,0 |
| 10 | 96,4 | 94,0 | » | 98,5 |

Для проверки возможности образования при кислотном распаде ДАБ фенильного радикала мы использовали метод улавливания свободных радикалов серой, впервые примененный Тиняковой и др. [12]. В указанной работе изучались реакции алкильных радикалов с серой в изопропилбензоле при 100–110°. Было установлено, что основной продукт взаимодействия радикала с серой — диалкилполисульфид, образующийся с выходом 62–68% по схеме:

Таблица 3

Состав продуктов распада ДАБ в изопропилбензоле под влиянием бензойной кислоты в присутствии серы при 100° (молярное отношение ДАБ : БК = 1)

| Выход, % от теории | | | Найдено бензойной кислоты, % от первоначально введенной |
|----------------------------------|-------|---------|---|
| дифенилполисульфида по тиофенолу | азота | анилина | |
| 60,3 | 90,7 | 75,5 | 95,5 |
| 62,5 | 93,0 | 82,0 | 98,0 |

и бензойной кислоты (на 1 моль ДАБ взято 8 молей серы) при 100° нами было установлено, что дифенилполисульфид образуется с выходами более 60% (табл. 3).

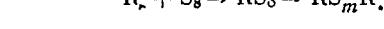
Из ряда работ [9, 13] известно, что при термическом распаде жирноароматических триазенов и диазоаминосоединений в изопропилбензоле образующиеся фенильные и алкильные радикалы способны отрывать водород от растворителя (LH) с образованием RH



Рекомбинация радикалов L[•] ведет к образованию дикумила. В исследуемой нами реакции также был обнаружен дикумил (т. пл. пробы смешения 118,5°).

Образование фенильного радикала подтверждается также наличием бензола (RH) в продуктах разложения ДАБ в изопропилбензоле (идентифицировано по элементарному анализу и ИК-спектрам).

При разложении жирноароматических триазенов в водных средах [14] и в углеводородных средах под влиянием органических кислот



После отщепления серы ртутью и восстановления дисульфида образуется соответствующий меркаптан, по выходу которого определяют содержание полисульфида.

В результате изучения продуктов распада ДАБ в присутствии серы

и бензойной кислоты (на 1 моль ДАБ взято 8 молей серы) при 100° нами было установлено, что дифенилполисульфид образуется с выходами более 60% (табл. 3).

в присутствии солей Fe^{+2} последние не претерпевают изменений. В исследуемой нами реакции разложения ДАБ, как это видно из табл. 4, соли Fe^{+2} переходят в соли Fe^{+3} .

Таблица 4

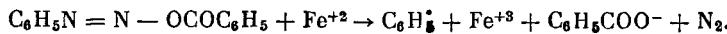
Состав продуктов распада ДАБ под влиянием бензойной кислоты и нафтената Fe^{+3}
при 100°
(молярное отношение ДАБ : Fe^{+2} = 1)

| Реакционная среда | Выход, % от теории | | Fe^{+2} | | | | Fe^{+3} | | | |
|--|--------------------|---------|------------------|-----|---------|----|------------------|---|---------|----|
| | азота | анилина | взято | | найдено | | взято | | найдено | |
| | | | мг | % | мг | % | мг | % | мг | % |
| Изопропилбензол | 89,1 | 93,4 | 106 | 100 | 25 | 26 | — | — | 75 | 74 |
| Изопропилбензол (70%) + стирол (30%) | 90,1 | 90,2 | 107 | 100 | 23 | 24 | — | — | 78 | 76 |

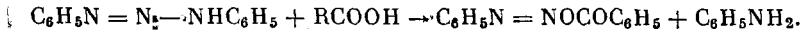
Этот экспериментальный факт указывает на то, что в данной реакции имеется окислительно-восстановительная стадия. По характеру действия можно провести аналогию между системами, состоящими из гидроперекиси и закисной соли железа



и системой, состоящей из диазоэфира и нафтената двухвалентного железа



Совокупность литературных [3] и полученных нами экспериментальных данных с несомненностью указывает, что первую стадию взаимодействия ДАБ с карбоновыми кислотами можно изобразить схемой:



Дальнейшее развитие процесса связано с распадом образовавшегося ароматического диазоэфира.

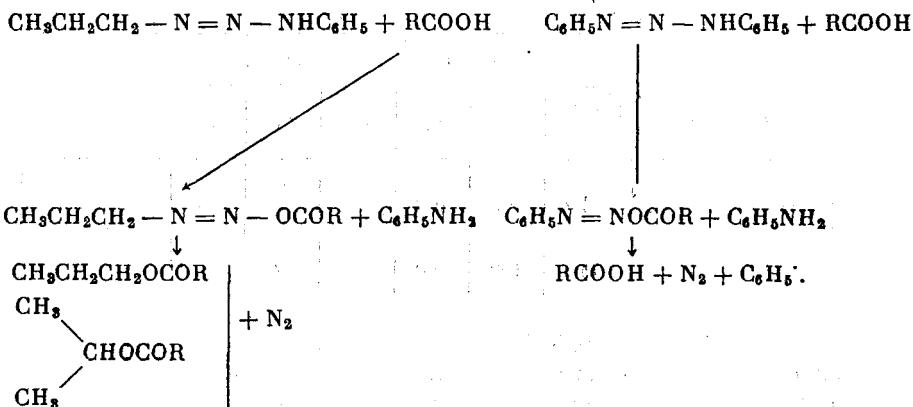
Сопоставляя экспериментальные данные, полученные цитированными выше авторами при исследовании термического распада ациларилнитроизоаминов в алифатических и ароматических углеводородах, с результатами изучения взаимодействия ДАБ с карбоновыми кислотами, можно прийти к выводу, что образование и дальнейший распад диазоэфиров является общей промежуточной стадией обеих реакций. В пользу сказанного говорит общность следующих фактов: 1) инициирование процесса полимеризации; 2) образование фенильного радикала; 3) отсутствие выделения CO_2 и обнаружение ацильного остатка в форме карбоновой кислоты с выходом 95—99%.

Согласно данным Гея, Грива и других авторов, мономолекулярный распад диазоэфира должен сопровождаться выделением азота, бензоатного и фенильного радикалов; но, как установлено нашими опытами, регенерация бензойной кислоты не связана со стадией образования бензоатного радикала (поскольку не было обнаружено продуктов декарбоксилирования и выход кислоты оставался постоянным в присутствии и в отсутствие акцепторов свободных радикалов).

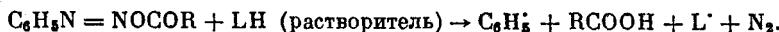
Отсюда следует вывод, что регенерация кислоты в данной реакции не связана с радикальной стадией. С другой стороны, такие факты, как инициирование процесса полимеризации, образование полисульфидов в присутствии серы, образование дикумила и бензола в случае распада

в изопропилбензole, с несомненностью указывают, что в системе ДАБ — органическая кислота имеет место образование фенильного радикала, который, очевидно, и инициирует полимеризацию стирола. Из приведенных данных следует, что механизм разложения ДАБ существенно отличается от механизма разложения жирноароматических триазенов.

Следующая схема иллюстрирует различия в направлениях распада жирноароматических и чистоароматических триазенов в углеводородных средах под влиянием органических кислот.



В случае жирноароматических триазенов с почти количественным выходом образуются анилин, азот и сложные эфиры нормального и изостроения. Среди продуктов реакции распада ДАБ количественно обнаруживаются не только анилин и азот, но и взятая в реакцию органическая кислота. Отсюда следует, что в последнем случае в качестве донора водорода в реакции должен участвовать растворитель. Эту стадию можно, например, представить схемой:



Прямыми экспериментальными подтверждением этой схемы было бы установление факта перехода водорода от растворителя к кислоте, что можно осуществить при применении меченых атомов.

Экспериментальная часть

Опыты по разложению ДАБ в углеводородных средах проводили в ампуле, соединенной с капельной воронкой и газовой бюреткой, заполненной раствором NaCl . Ампулу, содержащую раствор ДАБ и БК, продували азотом и помещали в термостат (термостатирование с точностью $\pm 0,1^\circ$). Кинетику полимеризации стирола исследовали дилатометрическим методом.

Методы анализа конечных продуктов. Ввиду сильной окрашенности растворов, продукты распада кислого и основного характера определяли потенциометрическим титрованием в неводных средах. Измерения проводили на потенциометре ЛП-5 со стеклянным и каломельным электродами. Для определения бензойной кислоты [15] 5—10 мл исследуемого углеводородного раствора разбавляли 25 мл диметилформамида и полученную смесь при перемешивании титровали спиртовым раствором едкого кали.

В среде диметилформамида карбоновые кислоты приближаются по силе к минеральным, что способствует резкому скачку потенциала в эквивалентной точке. На рис. 3 представлены кривые потенциометрического титрования бензойной кислоты в диметилформамиде в присутствии и в

отсутствие анилина; из рис. 3 видно, что анилин не мешает определению кислоты.

Вещества аминного характера определяли методом потенциометрического титрования оснований в гликоловой смеси [16]. Для количественного определения первичных ароматических и вторичных жирноароматических аминов при их совместном присутствии был применен метод потенциометрического титрования аминов в присутствии салицилового альдегида [17]. Аминоазобензол определяли восстановлением азогруппы в аминогруппу раствором хлористого олова [18].

Распад диазоаминообензола в присутствии серы. Кумольный раствор ДАБ, бензойной кислоты и серы (на 1 моль ДАБ брали 8 молей серы) нагревали при 100° до окончания выделения газа. Выделяющийся газ пропускали через ловушку с раствором AgNO_3 для улавливания сероводорода и собирали в burette (в конце опыта в ловушке не было обнаружено следов Ag_2S). Анилин и аминоазобензол из реакционной смеси извлекали обработкой 15%-ной соляной кислотой, а бензойную кислоту — 5%-ным раствором KOH. Затем раствор встряхивали в запаянной ампуле в течение нескольких дней с металлической ртутью для удаления свободной и полисульфидной серы.

Меркаптан, образующийся в результате восстановления дисульфида цинковой пылью в уксусной среде, определяли титрованием раствором азотнокислого серебра.

Фенилмеркаптан был идентифицирован в виде производного 2,4-динитрохлорбензола; т. пл. 119°, по литературным данным, 121° [19].

Нафтенат закисного железа приготавляли омылением нафтеновых кислот водным раствором KOH и последующей обменной реакцией между калиевой солью и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Все операции выполняли в атмосфере аргона.

Содержание Fe^{+2} и Fe^{+3} после проведения реакции распада ДАБ в присутствии солей железа определяли титрованием трилоном Б. С небольшими изменениями был использован способ, предложенный Фесенко [20]. Присутствие других продуктов распада не мешало определению.

Выводы

1. Показано, что реакция разложения диазоаминообензола в углеводородных средах под влиянием бензойной кислоты протекает с почти количественным образованием анилина, азота и регенерацией бензойной кислоты.

2. На основании изучения состава продуктов реакции, образующихся в различных условиях, в частности, в присутствии акцепторов свободных радикалов, рассмотрен механизм процесса. Показано, что механизм разложения диазоаминообензола под влиянием кислот существенно отличается от механизма разложения жирноароматических триазенов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Алферова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев. Высокомолек. соед., 2, 3, 1960.
- Б. А. Долгоплоск, Исследование в области полимеризации. Труды ВНИИСК, 1948.

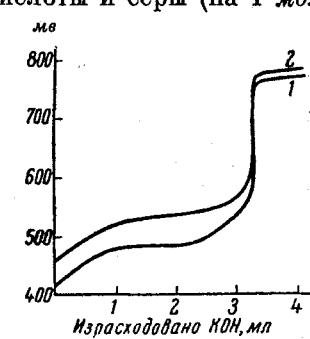


Рис. 3. Определение бензойной кислоты в диметилформамиде в присутствии и в отсутствие анилина

1 — кривая титрования бензойной кислоты в отсутствие анилина; 2 — то же в его присутствии

3. П. А. Виноградов, Докл. АН СССР, 112, 860, 1957.
4. R. Huisgen, J. Reinertshofer, Liebigs Ann., 575, 174, 197, 1952.
5. D. H. Hey, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1952, 4657.
6. W. Griebe, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1934, 1797.
7. R. Huisgen, L. Krause, Liebigs Ann., 574, 184, 1951.
8. De Los, F. de Tag, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1447, 1951.
9. R. L. Hardie, J. Chem. Soc., 1958, 1287.
10. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Докл. АН СССР, 112, 703, 1957.
11. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Проблемы механизма органических реакций. Изд. АН УССР, Киев, 1954.
12. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, М. П. Тихомолова, Ж. общей химии, 25, 1387, 1955.
13. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1955.
14. Б. Л. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск, И. И. Радченко, Ж. общей химии, 26, 3203, 1956.
15. V. Z. Deal, E. A. Wyld, Anal. Chem., 26, 1679, 1954.
16. Шанти Р. Паллит, Неводное титрование, Госхимиздат, М., 1958.
17. S. Siggia, G. Nappa, J. Kergenpaai, Anal. Chem., 22, 1295, 1950.
18. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1949.
19. Б. С. Джонсон, Р. Шенон, Р. Рид, Органические реагенты для органического анализа, Изд. ин. лит., М., 1948.
20. R. Huisgen, R. Grashev, Liebigs Ann., 607, 46, 1957.
21. Н. Г. Фесенко, Заводск. лаборатория, 24, 25, 1958.

A STUDY OF THE DECOMPOSITION OF DIAZOAMINOBENZENE
IN HYDROCARBON MEDIA UNDER THE INFLUENCE OF ORGANIC ACIDS
AND THE USE OF THE REACTION TO INITIATE POLYMERIZATION

L. V. Alferova, B. A. Dolgoplosk, V. A. Kropachev

S u m m a r y

The decomposition of diazoaminobenzene in hydrocarbon media under the influence of benzoic acid has been shown to lead to almost quantitative formation of aniline and nitrogen and regeneration of benzoic acid.

Based on a study of the composition of the products formed under varying conditions, in particular in the presence of free radical acceptors, a discussion has been presented of the mechanism of the process. It has been shown that the mechanism markedly differs from that underlying the decomposition of fatty-aromatic triazenes.